

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12981

(P2003-12981A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-コード (参考) |
|---------------------------|------|---------------|--------------|
| C 0 9 D 11/00 | | C 0 9 D 11/00 | 2 C 0 5 6 |
| B 4 1 J 2/01 | | B 4 1 M 5/00 | E 2 H 0 8 6 |
| B 4 1 M 5/00 | | C 0 9 B 29/42 | B 4 J 0 3 9 |
| C 0 9 B 29/42 | | B 4 1 J 3/04 | 1 0 1 Y |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2001-203496(P2001-203496)

(22) 出願日 平成13年7月4日 (2001.7.4)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 西田 伸洋

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、取り扱い性・臭気・安全性等の点から有利な水性インクにおいて、吐出安定性が高く、色相、耐候性、耐水性や画質面での欠点がないインクジェット記録用インク組成物を提供することである。

【解決手段】 芳香族含窒素 6 員複素環をカップリング成分としてアゾ染料を水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用インク組成物が、界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

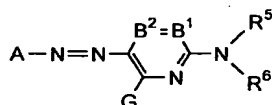
【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として有するアゾ染料を水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用インク組成物が、界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

【請求項2】前記アゾ染料が下記一般式(A-1)で表わされることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インク組成物。

一般式(A-1)

【化1】



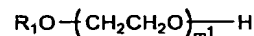
上記一般式(A-1)中：Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B₁およびB₂は、各々=CR¹、-CR²=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が各々=CR¹もしくは-CR²=を表す。R⁵、R⁶は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹、R²は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、複素環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。R¹とR⁵、またはR⁵とR⁶が結合して、5または6員環を形成してもよい。

【請求項3】前記界面活性剤がノニオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項4】前記界面活性剤が下記一般式(I)または(II)で表わされることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

一般式(I)

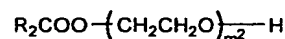
【化2】



一般式(I)中、R₁は炭素数5～40のアルキル基を表わす。m¹はエチレンオキシドの平均付加モル数を表わし、2～40である。

一般式(II)

【化3】



10 一般式(II)中、R₂は炭素数5～40のアルキル基を表わす。m²はエチレンオキシドの平均付加モル数を表わし、2～40である。

【請求項5】前記請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項6】支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物からなることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録画像の品質が高く、吐出安定性に優れ、しかも得られた画像の保存性が優れたインクジェット記録用インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優れた着色剤が強く望まれている。既にインクジェット

用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス

(C. I.) 番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

【0004】また一方、特開昭58-74761号、同60-92369号には染料、グリセリンとジエチレングリコール、アルコールのエチレンオキサイド付加物からなるインク、更に、特開2000-265098号には長鎖で直鎖アルコールのエチレンオキサイド付加物を用いることができたとしても十分ではなく、保存中に形成された画像の画像品質が劣化するという欠点を有していた。

【0005】また特開平6-88048号、同8-333532号、同8-333533号、米国特許第5837043号、同第5626655号等には高級アルコールのエチレンオキサイドの付加物を使用するインクで画像の滲みが軽減できると提案されているが目詰まりしやすく、印字後の画像保存性が悪く色調が変化するなどの欠点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明が解決しようとする課題は、吐出安定性が高く、色相、耐候性、耐水性や画質面での欠点がないインクジェット記録用インク組成物を提供することである。

【0007】

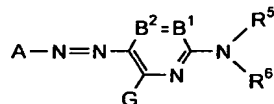
【課題を解決するための手段】(1)芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として有するアゾ染料を水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用インク組成物が、界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

(2)前記アゾ染料が下記一般式(A-1)で表わされることを特徴とする(1)に記載のインクジェット記録用インク組成物。

一般式(A-1)

【0008】

【化4】



【0009】上記一般式(A-1)中:Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B₁およびB₂は、各々=CR¹、-CR²=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が各々=CR¹-もしくは-CR²=を表す。R⁵、R⁶は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、ア

ルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹、R²は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シリロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、複素環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。R¹とR⁵、またはR⁵とR⁶が結合して、5または6員環を形成してもよい。

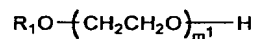
【0010】(3)前記界面活性剤がノニオン性界面活性剤であることを特徴とする(1)または(2)に記載のインクジェット記録用インク組成物。

(4)前記界面活性剤が下記一般式(I)または(II)で表わされることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

一般式(I)

【0011】

【化5】

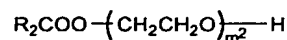


【0012】一般式(I)中、R¹は炭素数5~40のアルキル基を表わす。m¹はエチレンオキシドの平均付加モル数を表わし、2~40である。

一般式(II)

【0013】

【化6】



【0014】一般式(II)中、R²は炭素数5~40のアルキル基を表わす。m²はエチレンオキシドの平均付加モル数を表わし、2~40である。

(5)前記(1)~(4)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

(6)支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出せ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が(1)~(4)のいずれかに記

載のインクジェット記録用インク組成物からなることを特徴とするインクジェット記録方法。

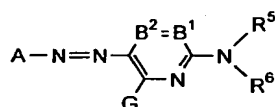
【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のインクジェット記録用インク組成物において使用する染料は、芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として有するアゾ染料であり、中でも下記一般式(A-1)で表されるものが好ましい。

一般式(A-1)

【0016】

【化7】

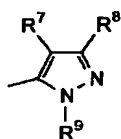


【0017】一般式(A-1)において、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。中でも下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

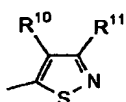
【0018】

【化8】

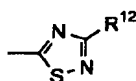
一般式(a)



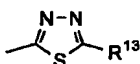
(b)



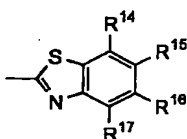
(c)



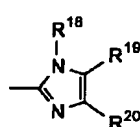
(d)



(e)



(f)



【0019】上記一般式(a)から(f)において、R⁷からR²⁰はG、R¹、R²で説明した置換基と同じ置換基を表す。一般式(a)から(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で

表されるピラゾール環である。

【0020】B₁およびB₂は、各々=CR¹、-CR²=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が各々=CR¹もしくは-CR²=を表すが、各々=CR¹、-CR²=を表すものがより好ましい。R⁵、R⁶は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。R⁵、R⁶で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、R⁵、R⁶が同時に水素原子であることはない。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0021】G、R¹、R²は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、複素環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、複素環チオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0022】Gで表される置換基としては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アリールアミノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。R¹、R²で表される好ましい置換基は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ

基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0023】 R^1 と R^5 、または R^5 と R^6 が結合して5または6員環を形成してもよい。A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げることができる。

【0024】本発明の染料が水溶性染料である場合には、A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、G上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基、および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン)が含まれる。

【0025】本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1~20であることが好ましく、1~16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*n*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0026】本明細書において、芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6~20であることが好ましく、6~16がさらに好ましい。芳香族基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび*m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0027】複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシル

アミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0028】アルキルもしくはアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルもしくはアリールスルホニル基、無置換のアルキルもしくはアリールスルホニル基が含まれる。アルキルもしくはアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。

【0029】アルキルもしくはアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルもしくはアリールスルフィニル基、無置換のアルキルもしくはアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルもしくはアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0030】アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0031】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0032】アミノ基には、アルキル基、アリール基および/または複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1~6のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6~12のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

【0033】アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1~12のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0034】アリールオキシ基には、置換基を有するア

リールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0035】アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0036】ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0037】スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノが含まれる。

【0038】アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0039】アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0040】カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カル

バモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0041】スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ- (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基が含まれる。

【0042】アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0043】アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0044】カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0045】アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0046】アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0047】アルキル、アリールおよび複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。前記アルキル、アリールおよび複素環チオ基としては、炭素原子数が1～12のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキル、アリールおよび複素環チオ基の例には、メチル

チオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0048】シリルオキシ基には、炭素数が1~12の脂肪族基もしくは芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基が含まれる。

【0049】複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。複素環オキシ基としては炭素数2~12の複素環オキシ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基およびイオン性水酸基を挙げることができる。複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基を挙げることができる。

【0050】アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基が好ましい。例として、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基を挙げることができる。

【0051】アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素数7~12のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。例として、フェノキシカルボニルオキシ基を挙げることことができる。

【0052】複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基としては、炭素数が2~12の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

【0053】複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素数が1~12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0054】複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基が含まれる。前記複素環スルホニル基としては、炭素数が1~12の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

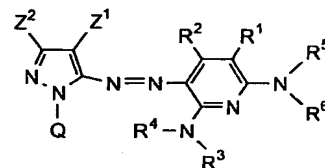
【0055】複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。前記複素環スルフィニル基としては、炭素数が1~12の複素環スルフィニル基が好ましい。前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

【0056】本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式(A-2)で表されるものである。

一般式(A-2)

【0057】

【化9】



【0058】一般式(A-2)中、Z₁はハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z₂はσ_p値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0059】R¹、R²、R⁵、R⁶は一般式(A-1)と同義である。R³、R⁴は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。Z₂は水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。Qは水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5~8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例

例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0060】一般式(A-2)で説明した各基は更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(A-1)で説明した置換基、G、R¹、R²で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0061】ここでZ₁に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数σ_p値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数にはσ_p値とσ_m値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数σ_p値により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(A-1)、(A-2)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なくσ_p値を使用する。本発明において、σ_p値をこのような意味で使用する。

【0062】ハメット置換基定数σ_p値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基))を例として挙げることができる。ハメットσ_p値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、m-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。ハメット置換基定数σ_p値が0.30

以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上のσ_p値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、および複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げることができる。σ_p値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

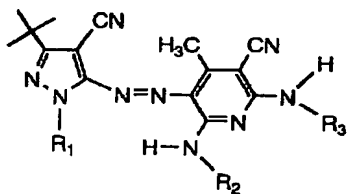
【0063】前記一般式(A-1)で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、R⁵およびR⁶として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、R⁵およびR⁶が共に水素原子であることはない。Gとして好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。Aのうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。B₁およびB₂がそれぞれ=CR¹、-CR²=であり、R¹、R²は各々好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0064】尚、前記一般式(A-1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0065】前記一般式(A-1)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0066】

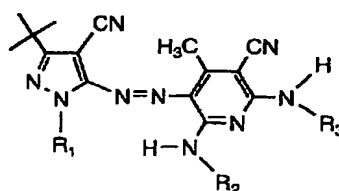
【表1】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|-----|----------------|----------------|----------------|
| a-1 | | | |
| a-2 | | | |
| a-3 | | | |
| a-4 | | | |
| a-5 | | | |

【0067】

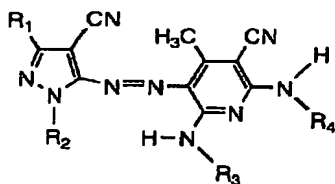
【表2】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|------|----------------|----------------|----------------|
| a-6 | | | |
| a-7 | | | |
| a-8 | | | |
| a-9 | | | |
| a-10 | | | |

【0068】

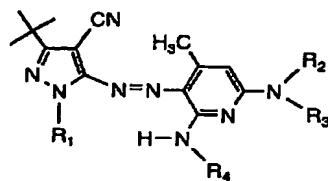
【表3】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| a-11 | | | | |
| a-12 | | | | |
| a-13 | | | | |
| a-14 | | | | |
| a-15 | | | | |

【0069】

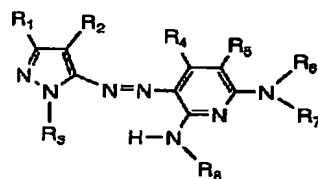
【表4】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| a-26 | | | | |
| a-27 | | | | |
| a-28 | | | | |
| a-29 | | | | |

【0072】

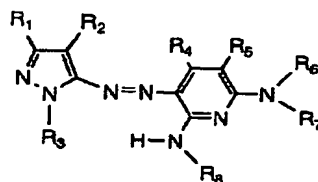
* * 【表7】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₇ | R ₈ |
|------|----------------|---------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| a-30 | | CN | | H | CONH ₂ | SO ₂ CH ₃ | | |
| a-31 | | Br | | COOEt | H | | C ₈ H ₁₇ (t) | COCH ₃ |
| a-32 | | SO ₂ CH ₃ | | CONH ₂ | H | | | |
| a-33 | | CN | | H | H | | | SO ₂ CH ₃ |

【0073】

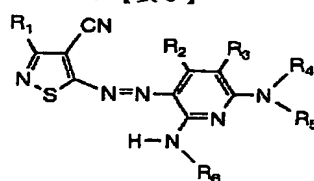
【表8】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₇ | R ₈ |
|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| a-34 | + | Br | | H | CONH ₂ | | | |
| a-35 | + | CN | | CH ₃ | H | | | |
| a-36 | + | CN | | CH ₃ | CN | H | | |

【0074】

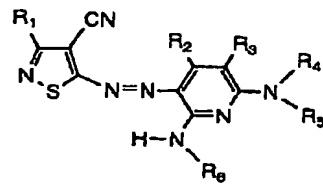
* * 【表9】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|-----|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| b-1 | CH ₃ | CH ₃ | CN | H | | |
| b-2 | CH ₃ | CH ₃ | CN | H | | |
| b-3 | CH ₃ | CH ₃ | CONH ₂ | H | | |
| b-4 | CH ₃ | CH ₃ | H | H | | |
| b-5 | CH ₃ | H | CN | H | | |

【0075】

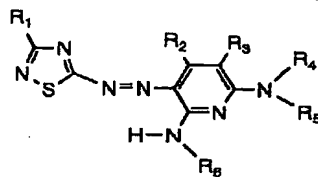
【表10】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|-----|-----------------|-----------------|----------------|---------------------------------|----------------|----------------|
| b-6 | CH ₃ | CH ₃ | H | | | |
| b-7 | CH ₃ | CH ₃ | H | | | |
| b-8 | CH ₃ | H | H | SO ₂ CH ₃ | | |

【0076】

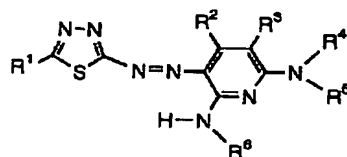
* * 【表11】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|-----|---------------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| c-1 | -SCH ₃ | CH ₃ | CN | H | C ₈ H ₁₇ (t) | |
| c-2 | | H | CONH ₂ | H | | |
| c-3 | -S-CH ₂ -SO ₃ K | CH ₃ | H | | | |
| c-4 | -CH ₃ | CH ₃ | H | | | |
| c-5 | | H | H | | | C ₈ H ₁₇ (t) |

【0077】

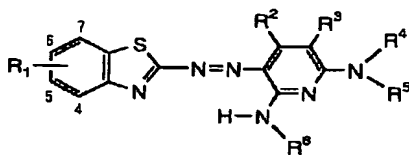
【表12】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|-----|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| d-1 | CH ₃ | CH ₃ | CN | H | | |
| d-2 | CH ₃ | CH ₃ | CN | H | | |
| d-3 | CH ₃ | H | H | | | |
| d-4 | | CH ₃ | CONH ₂ | H | | |
| d-5 | | CH ₃ | H | | | |

【0078】

* * 【表13】



| 染料 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ |
|-----|-------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| e-1 | 5-Cl | CH ₃ | CONH ₂ | H | C ₈ H ₁₇ (t) | C ₈ H ₁₇ (t) |
| e-2 | 5,6-diCl | H | H | | | |
| e-3 | 5,6-diCl | CH ₃ | H | | | COCH ₃ |
| e-4 | 5-CH ₃ | H | CN | H | | |
| e-5 | 5-NO ₂ | CH ₃ | H | SO ₂ CH ₃ | | |

【0079】本発明のインクジェット記録用インク組成物は、前記アゾ染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。

【0080】次に、本発明のインクジェット記録用インク組成物が含有する界面活性剤について説明する。本発明のインクジェット記録用インク組成物に界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アル

キル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、脂肪アミン塩、4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂

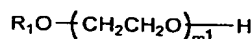
脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。

【0081】上記効果の点で好ましく、さらにインクの吐出安定性や滲み防止の点からノニオン性界面活性剤が好ましい。中でも、下記一般式 (I) または (II) で表わされる化合物がより好ましい。

一般式 (I)

【0082】

【化10】



【0083】一般式 (I) 中、 R_1 は炭素数5~40、好ましくは炭素数8~18のアルキル基を表し、直鎖であっても分岐であってもよく、また置換されていてもよい。 R_1 で表されるアルキル基に置換可能な基としては、アリール基（例えばフェニル、*o*-トリル、*p*-トリル、*p*-*t*-ブチルフェニル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-ブトキシ等）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）等を挙げることができる。

【0084】 R_1 で表されるアルキル基の具体例としては、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ドデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-オクタデシル、2-エチルヘキシル、1-エチルペンチル、1-*n*-ブチルペンチル、1-*n*-ペンチルヘキシル、1-*n*-ヘキシルヘブチル、1-*n*-ヘブチルオクチル、1-*n*-オクチルノニル、6-メトキシヘキシル、2-フェニルエチル等を挙げることができる。

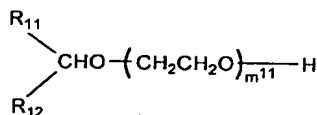
【0085】 m^1 はエチレンオキシドの平均付加モル数を表し、2~40であり、好ましくは3~30であり、特に好ましくは3~20である。

【0086】本発明における一般式 (I) で表される化合物の内、特に好ましいのは下記一般式 (I-1) で表される化合物である。

一般式 (I-1)

【0087】

【化11】



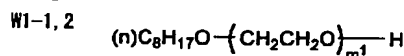
【0088】一般式 (I-1) 中、 R_{11} 、 R_{12} は各々炭

素数4~10の飽和炭化水素であり、 R_{11} と R_{12} の炭素数の合計が8~18であり、 m^{11} は3~20である。 R_{11} 、 R_{12} で表される炭素数4~10の飽和炭化水素としては*n*-ブチル、*i*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘブチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、*n*-デシル等を挙げることができる。 R_{11} と R_{12} の炭素数の合計は8~18であり、8~16がさらに好ましい。 m^{11} は3~20であり、より好ましくは5~20であり、さらに好ましくは6~18である。

【0089】以下に、一般式 (I) で表わされる化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

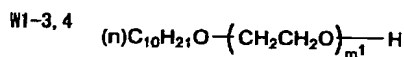
【0090】

【化12】



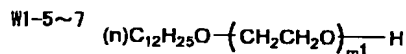
W1-1 : $m^1=5$

W1-2 : $m^1=10$



W1-3 : $m^1=10$

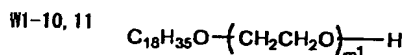
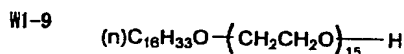
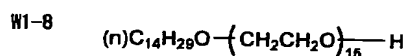
W1-4 : $m^1=15$



W1-5 : $m^1=10$

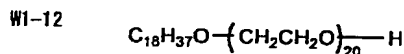
W1-6 : $m^1=15$

W1-7 : $m^1=20$



W1-10 : $m^1=12$

W1-11 : $m^1=25$



【0091】以下に、一般式 (I-1) で表わされる化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0092】

【表14】

表14 一般式(I-1)で表される化合物の具体例

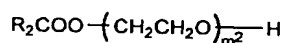
| No. | R ¹¹ | R ¹² | m ¹¹ |
|-------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| W1-13 | (n)C ₄ H ₉ | (n)C ₄ H ₉ | 3 |
| W1-14 | (i)C ₄ H ₉ | (i)C ₄ H ₉ | 5 |
| W1-15 | (i)C ₄ H ₉ | (i)C ₄ H ₉ | 9.5 |
| W1-16 | (i)C ₄ H ₉ | (i)C ₄ H ₉ | 11.4 |
| W1-17 | (n)C ₆ H ₁₁ | (n)C ₆ H ₁₁ | 8 |
| W1-18 | (n)C ₆ H ₁₁ | (n)C ₆ H ₁₁ | 10 |
| W1-19 | (n)C ₆ H ₁₁ | (n)C ₆ H ₁₁ | 11.4 |
| W1-20 | (n)C ₆ H ₁₁ | (n)C ₆ H ₁₁ | 13.5 |
| W1-21 | (n)C ₆ H ₁₁ | (n)C ₆ H ₁₃ | 15 |
| W1-22 | (n)C ₈ H ₁₇ | (n)C ₈ H ₁₇ | 10 |
| W1-23 | (n)C ₈ H ₁₇ | (n)C ₈ H ₁₇ | 13.6 |
| W1-24 | (n)C ₈ H ₁₇ | (n)C ₈ H ₁₇ | 15.8 |
| W1-25 | (n)C ₈ H ₁₇ | (n)C ₇ H ₁₅ | 16 |
| W1-26 | (n)C ₇ H ₁₅ | (n)C ₇ H ₁₅ | 15 |
| W1-27 | (n)C ₇ H ₁₅ | (n)C ₇ H ₁₅ | 16.5 |
| W1-28 | (n)C ₈ H ₁₇ | (n)C ₈ H ₁₇ | 14 |
| W1-29 | (n)C ₈ H ₁₇ | (n)C ₈ H ₁₇ | 17.6 |
| W1-30 | (n)C ₈ H ₁₇ | (n)C ₁₀ H ₂₁ | 20 |

【0093】次に一般式(II)で表される化合物について説明する。

一般式(II)

【0094】

【化13】



【0095】一般式(II)中、R₂は炭素数5~40、好ましくは炭素数5~30のアルキル基を表し、直鎖であっても分岐であってもよく、また置換されているもよい。R₂で表されるアルキル基に置換可能な基としては、アリール基(例えばフェニル、o-トリル、p-トリル、p-tert-ブチルフェニル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、n-ブトキシ等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)等を挙げることができる。R₂で表されるアルキル基の具体例としては、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-ペンタデシル、n-オクタデシル、2-エチルヘキシル、1-エチルペンチル、1-n-ブチルヘプチル、1-n-ヘキシルノニル、1-n-ヘプチルデシル、1-n-オクチルドデシル、1-n-デシルテトラデシル、6-メトキシヘキシル、2-フェニルエチル等を挙げることができる。

【0096】m²はエチレンオキシドの平均付加数を表し、2~40であり、好ましくは3~30であり、特に好ましくは4~20である。

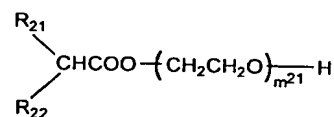
【0097】本発明における、一般式(II)で表される化合物のうち、特に好ましいのは下記一般式(II-1)

で表される化合物である。

一般式(II-1)

【0098】

【化14】



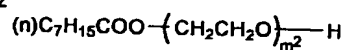
【0099】一般式(II-1)中、R₂₁、R₂₂は各々炭素数2~20の飽和炭化水素基であり、炭素数4~13が好ましい。R₂₁、R₂₂で表される炭素数2~20の飽和炭化水素基としてはエチル、n-ブチル、i-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、n-デシル、n-ドデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル等を挙げることができる。m²¹はエチレンオキシドの平均付加モル数を表し、2~40であり、3~30が好ましい。

【0100】以下に、一般式(II)で表わされる化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

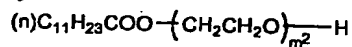
【0101】

【化15】

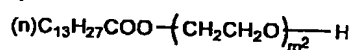
W2-1, 2

W2-1 : $m^2=10$ W2-2 : $m^2=15$

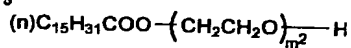
W2-3~5

W2-3 : $m^2=10$ W2-4 : $m^2=15$ W2-5 : $m^2=20$

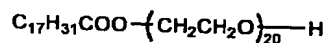
W2-6~7

W2-6 : $m^2=10$ W2-7 : $m^2=15$

W2-8, 9

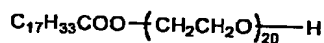
W2-8 : $m^2=10$ W2-9 : $m^2=15$

W2-10

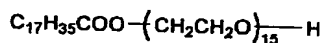


20

W2-11



W2-12



*【0102】以下に、一般式(II-1)で表わされる化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0103】

【表15】

*

表15 一般式(II-1)で表される化合物の具体例

| No. | R ²¹ | R ²² | m ²¹ |
|-------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| W2-13 | C ₂ H ₅ | C ₄ H ₉ | 3 |
| W2-14 | C ₂ H ₅ | C ₄ H ₉ | 5 |
| W2-15 | C ₄ H ₉ | C ₆ H ₁₃ | 9.5 |
| W2-16 | C ₆ H ₁₃ | C ₈ H ₁₇ | 5 |
| W2-17 | C ₆ H ₁₃ | C ₈ H ₁₇ | 8 |
| W2-18 | C ₆ H ₁₃ | C ₈ H ₁₇ | 10 |
| W2-19 | C ₆ H ₁₃ | C ₈ H ₁₇ | 11.4 |
| W2-20 | C ₆ H ₁₃ | C ₈ H ₁₇ | 12.5 |
| W2-21 | C ₆ H ₁₃ | C ₈ H ₁₇ | 15 |
| W2-22 | C ₆ H ₁₃ | C ₈ H ₁₇ | 25 |
| W2-23 | C ₇ H ₁₅ | C ₉ H ₁₉ | 14 |
| W2-24 | C ₇ H ₁₅ | C ₉ H ₁₉ | 15 |
| W2-25 | C ₇ H ₁₅ | C ₉ H ₁₉ | 20 |
| W2-26 | C ₇ H ₁₅ | C ₉ H ₁₉ | 25 |
| W2-27 | C ₈ H ₁₇ | C ₁₀ H ₂₁ | 30 |
| W2-28 | C ₁₀ H ₂₁ | C ₁₂ H ₂₅ | 20 |
| W2-29 | C ₁₀ H ₂₁ | C ₁₂ H ₂₅ | 25 |
| W2-30 | C ₁₀ H ₂₁ | C ₁₃ H ₂₇ | 20 |
| W2-31 | C ₁₀ H ₂₁ | C ₁₃ H ₂₇ | 25 |
| W2-32 | C ₁₀ H ₂₁ | C ₁₃ H ₂₇ | 40 |

【0104】本発明の一般式 (I) (II) で表される化合物は、公知の方法を用いて合成する事が可能であり、例えば藤本武彦著 全訂版「新・界面活性剤入門」(1992年)94頁~107頁等に記載の方法で得ることができる。また本発明において、一般式 (I) (II) で表される化合物は1種のみを用いてもよいし、異なる化合物の2種以上を用いても構わない。

【0105】本発明の一般式 (I) (II) で表される化合物を含め界面活性剤の含有量はインクに対して0.001~15質量%、好ましくは0.005~10質量%、更に好ましくは0.01~5質量である。

【0106】本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に前記のアゾ染料と界面活性剤を溶解および/または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0107】本発明において用いることができる水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラ

ン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0108】前記アゾ染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。例えば、フタル酸エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジブチルジフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸又はホスホンのエステル類(例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル類(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用できる。これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合(例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、

トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)]で使用してもよい。

【0109】本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び/またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。上記高沸点有機溶媒は、油性染料に対し、質量比で0.01~3.0倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用する。

【0110】本発明では油性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類(例えばエチルアセート、ブチルアセート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセート、メチルセロソルブアセート)、アルコール類(例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール)、ケトン類(例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド類(例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン)等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0111】乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防霉剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0112】本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS(Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクローチャーNo.308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0113】また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量

%以下で用いられることがより好ましい。

【0114】乳化分散により油性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\sim 100\text{nm}$ である。前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒子サイズ測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学」（室井宗一著 高分子刊行会）119ページに記載がある。

【0115】また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク $1\mu\text{l}$ 中で $5\mu\text{m}$ 以上の粒子を10個以下、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法などを用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

【0116】乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V. GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化

する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）があげられる。

【0117】高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0118】本発明で得られたインクジェット記録用インク組成物には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0119】本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0120】本発明に使用される浸透促進剤としてはエ

タノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10~30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0121】本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0122】本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0123】本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」(日本防菌防黴学会事典編集委員会編)等に記載されている。ま

た、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

【0124】本発明に使用されるpH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、pH4.5~10.0となるように添加するのが好ましく、pH6~10.0となるよう添加するのがより好ましい。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど)、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど)、アンモニアなどが挙げられる。また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

【0125】本発明では前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等を挙げることができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。本発明のインクの表面張力は、これらを使用してあるいは使用しないで20~60mN/mが好ましい。さらに25~45mN/mが好ましい。

【0126】本発明に用いられるインクの粘度は30m

Pa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましいので、粘度を調整する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)ー材料の開発動向・展望調査ー」(シーエムシー、1997年)162~174頁に記載されている。

【0127】また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0128】本発明の画像記録方法に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0129】支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメン

ト、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用してもよい。

【0130】受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0131】受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

【0132】受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0133】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダル

シリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0134】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0135】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0136】硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることが出来る。

【0137】その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0138】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

*【0139】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0140】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0141】本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0142】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0143】（実施例1）下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/lにてpH=9に調整し、平均孔径0.25μmのミクロフィルターで減圧濾過し、インク液を調製した。

| | |
|-------------------|--------|
| 本発明のマゼンタ色素 (a-27) | 7.5g/l |
| ジエチレングリコール | 150g/l |
| 尿素 | 37g/l |
| グリセリン | 130g/l |
| トリエチレングリコールモノエーテル | 130g/l |
| トリエタノールアミン | 6.9g/l |

ベンゾトリアゾール

PROXEL XL2

界面活性剤 (W1-18)

0.08g/l

3.5g/l

10g/l

さらに染料種、添加剤を変えることにより、マゼンタイ *ット101を作成した。
 ンク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローイ 【0144】
 ンク、ブラックインクを調製し、表16に示すインクセ* 【表16】

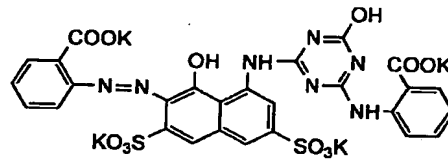
| | ライト マゼンタ | マゼンタ | ライト シアン | シアン | イエロー | ブラック |
|-------------------------------|---------------|----------------|-------------|-------------|----------------------------|--|
| 染料 (g/l) | (a-27) 7.5 | (a-27) 30.0 | A-2 8.75 | A-2 35.0 | A-3 14.7 A-4 14.0 | A-5 20.0 A-6 20.0 A-7 20.0 A-3 21.0 |
| ジエチレングリコール (g/l) | 50 | 112 | 130 | 200 | 160 | 20 |
| 尿素 (g/l) | 37 | 46 | - | - | - | - |
| グリセリン (g/l) | 130 | 130 | 150 | 180 | 150 | 120 |
| トリエチレングリコール モノエチル (g/l) | 130 | 140 | 130 | 140 | 130 | - |
| ジエチレングリコール モノエチル (g/l) | - | - | - | - | - | 230 |
| 2-ヒドロキシ (g/l) | - | - | - | - | - | 81 |
| 界面活性剤 (g/l) | (W1-18) 10 | (W1-18) 10 | - | - | - | - |
| サーフィノール 465 (g/l) | - | - | 11.1 | 9.8 | - | - |
| サーフィノール STG (g/l) | - | - | - | - | 9.0 | 8.5 |
| トリエタノールアミン (g/l) | 6.9 | 7.0 | 6.0 | 6.7 | 0.8 | 18.9 |
| ベンゾトリアゾール (g/l) | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.06 |
| Proxel XL2 (g/l) | 3.5 | 2.5 | 1.8 | 2.0 | 2.5 | 1.8 |

脱イオン水を加え、1リッターとする。

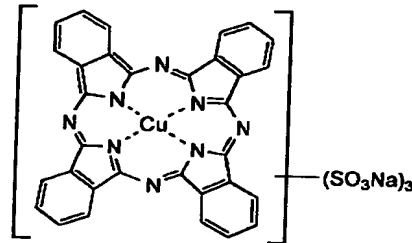
【0145】

【化16】

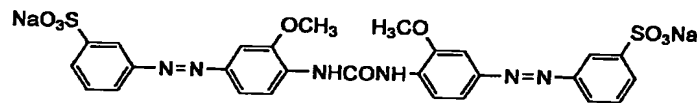
A-1



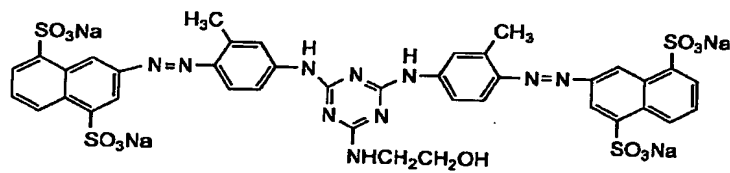
A-2



A-3

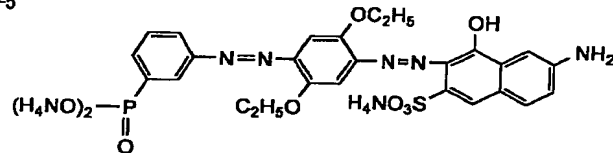


A-4

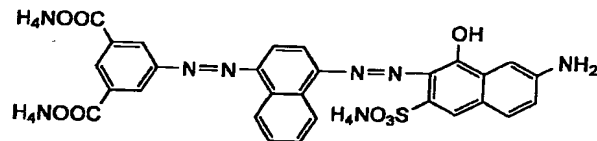


* * 【化17】

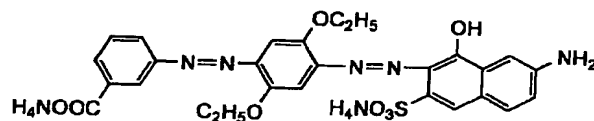
A-5



A-6



A-7



【0147】同様に表17に従ってインクセット102～108を作成した。界面活性剤の添加量は全て1.0質量%になるようにした。染料種をA-1に変更した以外はインクセット101と同処方で比較例のインクセット109を作成した。また、界面活性剤を除いた以外はインクセット101と同処方で比較例のインクセット110を作成した。

【0148】次にこれらのインクセット101～110

をインクジェットプリンターPM670C (EPSON社製) のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム (株) 製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0149】1) 吐出安定性については、カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、以下の基準で評価した。

- A: 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し
 B: 印字の乱れのある出力が発生する
 C: 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

2) 細線の滲みについては、■イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価を行った。■ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価も行った。

3) 耐水性については、得られた画像を10秒間脱イオン水に浸漬した後、画像の滲みを評価した。

4) 画像保存性については、マゼンタのベタ画像印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

■光堅牢性は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を10日照射した *

| インクセット | 染料 | 界面活性剤 | 吐出安定性 | 光堅牢性 | 熱堅牢性 | 耐水性 | 細線の滲み① | 細線の滲み② | 備考 |
|--------|--------|-------|-------|------|------|-----|--------|--------|-----|
| 101 | (a-27) | W1-18 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 102 | (a-27) | W1-14 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 103 | (a-26) | W1-16 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 104 | (a-26) | W1-28 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 105 | (b-5) | W2-19 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 106 | (b-5) | W2-15 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 107 | (c-3) | W2-27 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 108 | (c-3) | W2-31 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 109 | (A-1) | W1-18 | A | B | C | B | △ | △ | 比較例 |
| 110 | (a-27) | — | B | A | B | B | × | × | 比較例 |

【0151】(実施例2)染料(a-22)8g、ジオクチルスルホコハク酸5gを、高沸点有機溶媒(s-1)6g、高沸点有機溶媒(s-2)10g、及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた油溶性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン64g、界面活性剤W1-18

*後、再び画像濃度Cfを測定し染料残存率Cf/Ci*100を求め評価を行った。染料残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

■熱堅牢性については、80℃15%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。得られた結果を表17に示す。

【0150】

【表17】

12.8g、及び尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水900mlを加え、KOH 10mol/lにてPH=9に調整することにより表18に従うライトマゼンタインクを作製した。得られた乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA(日機装株式会社)を用いて測定したところ51nmであった。

【0152】さらに使用する染料種、高沸点有機溶剤を変更し、表18にしめすインクセット201のマゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを作成した。

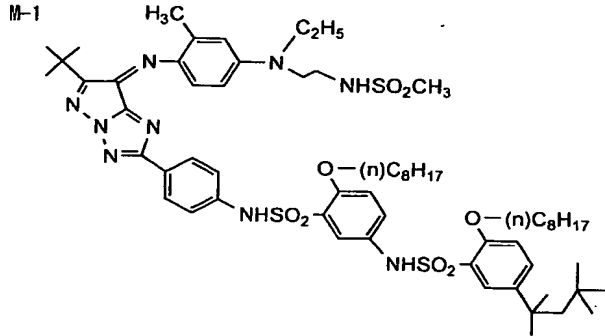
【0153】

【表18】

【0156】同様に表19に従ってインクセット202～208を作成した。界面活性剤の添加量は全て1.0質量%になるようにした。さらに、染料種をM-1に変更した以外はインクセット201と同処方と比較例のインクセット209を作成した。また、界面活性剤を除いた以外はインクセット201と同処方と比較例のインクセット210を作成した。

【0157】

【化20】



10

*

| インク セット | 染料 | 界面 活性剤 | 吐出安 定性 | 光堅牢 性 | 熱堅牢 性 | 耐水性 | 細線の しみ① | 細線の しみ② | 備考 |
|------------|--------|-----------|-----------|----------|----------|-----|------------|------------|-----|
| 201 | (a-22) | W1-18 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 202 | (a-22) | W1-14 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 203 | (a-21) | W1-18 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 204 | (a-21) | W1-28 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 205 | (b-6) | W2-19 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 206 | (b-6) | W2-15 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 207 | (c-4) | W2-27 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 208 | (c-4) | W2-31 | A | A | A | A | ○ | ○ | 本発明 |
| 209 | (M-1) | W1-18 | A | C | C | B | △ | △ | 比較例 |
| 210 | (a-22) | — | B | A | A | B | × | × | 比較例 |

【0160】本発明のインク組成物は、吐出安定性、耐候性（光および熱堅牢性）、耐水性のいずれにも優れ、細線のしみもない画像が得られることが分かる。また、本発明の界面活性剤のみを含有するインク組成物では吐出安定性については良好であり、本発明のアゾ染料のみを含有するインク組成物では耐候性については優れていると言えるが、耐水性およびしみについては、アゾ染料と界面活性剤を共に含有させた本発明のインク組成物に※

30※によって初めて良好な結果が得られていることが分かる。

【0161】

【発明の効果】本発明によれば、取り扱い性・臭気・安全性等の点から有利な水性インクにおいて、吐出安定性が高く、色相も良好で、耐候性や耐水性にも優れ、細線のしみのない記録画像を得ることできるインクジェット記録用インク組成物を提供することができる。

・ フロントページの続き

(72)発明者 山之内 淳一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(31)開2003-12981 (P2003-12981A)

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01
2H086 BA01 BA53 BA56 BA59
4J039 AB01 AD01 AD03 AD06 AD09
AD10 AD11 AD12 AD22 AE04
AE06 AE07 AE08 BC14 BC40
BC50 BC51 BC73 BC75 BC76
BC77 BC79 BD02 BE01 BE02
BE12 BE22 CA06 CA07 DA02
EA29 EA34 EA38 EA41 EA42
EA43 EA44 GA24